



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    9 月 2 5 日  
Date of Application:

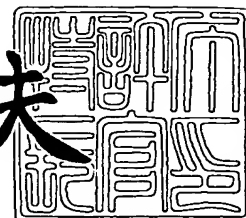
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 3 3 7 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 3 3 7 9 4 ]

出      願      人                      株 式 会 社 リ コ ー  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0302802  
【提出日】 平成15年 9月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/10  
G03G 13/08  
G03G 21/18

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 鈴木 浩介

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 近藤 富美雄

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 山下 昌秀

【特許出願人】  
【識別番号】 000006747  
【氏名又は名称】 株式会社リコー  
【代表者】 桜井 正光

【代理人】  
【識別番号】 100074505  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 68789  
【出願日】 平成15年 3月13日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009036  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9909722

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zr を 0.01～5mass% 及び／又は Bi を 0.005～1mass% 含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 2】**

芯材粒子が、Fe を 15～45mass%、Mn を 1～25mass%、Mg を 0.1～1.0mass% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 3】**

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが Zr を 0.005～4mass% 及び／又は Bi を 0.001～0.9mass% 含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 4】**

キャリア粒子が、Fe を 10～40mass%、Mn を 1～25mass%、Mg を 0.1～1.0mass% 含有することを特徴とする請求項 3 に記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 5】**

キャリア粒子の 1K Oe における磁気モーメントが、 $40 \sim 90 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 6】**

キャリアの重量平均粒径が  $20 \sim 65 \mu\text{m}$  であり、 $9 \mu\text{m}$  以下の粒径を有する粒子の含有率が 3.0 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 7】**

被覆層が少なくともシリコン樹脂及び／又はアクリル樹脂を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 8】**

少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が 10～90 重量% であることを特徴とする請求項 7 に記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 9】**

少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしていることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の静電潜像現像用キャリア。

**【請求項 10】**

少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、請求項 1～9 のいずれかに記載のキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

**【請求項 11】**

前記トナーの重量平均粒径 ( $D_w$ ) が、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 10 に記載の静電潜像現像用現像剤。

**【請求項 12】**

請求項 10 又は 11 に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴とする容器。

**【請求項 13】**

請求項 10 又は 11 に記載の静電潜像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

**【請求項 14】**

感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は請求項 10 又は 11 に記載の現像剤であること



を特徴とするプロセスカートリッジ。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** 静電潜像現像用キャリア、現像剤、現像剤容器、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電潜像を顕像化する静電潜像現像用キャリア、該キャリアとトナーからなる現像剤、該現像剤を収納した容器、該現像剤を用いる画像形成方法、及び該現像剤を保持したプロセスカートリッジに関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着されている。

**【0003】**

静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法とがある。

粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを熔融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。

**【0004】**

例えば、熔融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、熔融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。

このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径  $5\mu\text{m}$  以下の微粉と  $20\mu\text{m}$  以上の粗粉を分級により除去しなければならず、トナー収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

**【0005】**

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法等の重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像、転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

**【0006】**

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第 2537503 号公報）。

しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなく

なってしまう。

【0007】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。ここに、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特開2000-292973号、特開2000-292978号の公報では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でない。

【0008】

しかしながら、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【0009】

一方キャリアに関しては、近年の環境負荷低減を受け、芯材に用いられる材料に変化が生じてきている。芯材としてこれまで多く用いられてきたCu-Zn系フェライトでは、銅や亜鉛といった金属元素を用いているため敬遠されるようになり、その代わりにMnを用いたフェライトが多く用いられるようになってきた。Mn系フェライトでは、種々の品質を向上させる目的で様々な添加物を用いているが、Mgを用いる場合も多い。例えば、特許第3243376号では、更なる品質の向上を狙い、Mn系フェライトにMg、Srを添加することで、粒子間の磁化のバラツキを抑えている。このように、Mn系フェライトでは、活用の増加に伴い多くの改善がなされており、その品質は向上している。しかし、Mn系フェライトは、通常の使用可能領域に磁気特性を調整した場合、抵抗が低くこれによりハーフトーン部での画像濃度ムラという欠陥画像が発生するため、改良をする必要がある。

【0010】

さらに、フェライトを主体とするキャリアにおいて、平均粒径、嵩密度、磁化の強さ等を規定したものも提案されている（特開平6-35230号公報、特開平6-51563号公報・・・特許文献1及び2）。

しかしこれらはキャリアの静電潜像担持体（例えば感光体）への付着防止を主な目的としたものであって、キャリアの十分なレベルの抵抗を得るには至っていない。

【0011】

【特許文献1】特開平6-35230号公報

【特許文献2】特開平6-51563号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、通常の使用可能領域に磁気特性を調整した場合でも十分なレベルの抵抗が得られ、抵抗の低さに起因するハーフトーン部での画像濃度ムラ欠陥画像の発生がない、静電潜像現像用キャリア及び静電潜像現像用現像剤を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記現像剤を収納した容器、上記現像剤を用いる画像形成方法、及び

上記現像剤を保持したプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

(1) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zrを0.01～5mass%及び／又はBiを0.005～1mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(2) 芯材粒子が、Feを15～45mass%、Mnを1～25mass%、Mgを0.1～1.0mass%含有することを特徴とする前記(1)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(3) 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005～4mass%及び／又はBiを0.001～0.9mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(4) キャリア粒子が、Feを10～40mass%、Mnを1～25mass%、Mgを0.1～1.0mass%含有することを特徴とする前記(3)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(5) キャリア粒子の1KOEにおける磁気モーメントが、 $40 \sim 90 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(6) キャリアの重量平均粒径が $20 \sim 65 \mu\text{m}$ であり、 $9 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の含有率が3.0重量%以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(7) 被覆層が少なくともシリコン樹脂及び／又はアクリル樹脂を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(8) 少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が10～90重量%であることを特徴とする前記(7)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(9) 少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしていることを特徴とする前記(7)又は(8)に記載の静電潜像現像用キャリア。

(10) 少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、前記(1)～(9)のいずれかに記載のキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

(11) 前記トナーの重量平均粒径(Dw)が、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記(10)に記載の静電潜像現像用現像剤。

(12) 前記(10)又は(11)に記載の静電潜像現像用現像剤を収納したことを特徴とする容器。

(13) 前記(10)又は(11)に記載の静電潜像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

(14) 感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれ、少なくとも現像手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、現像剤を保持し、該現像剤は前記(10)又は(11)に記載の現像剤であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0014】

本発明の静電潜像現像用キャリア及び現像剤は、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラの発生が無く、キャリア付着が発生せず、文字画像部の再現性が良く、長期にわたり安定した帯電量を得られる。従って、初期はもとよりコピー枚数が増加しても、良好な画像を維持することができるという優れた効果を奏するものである。

また本発明は、上記現像剤を収納した容器、上記現像剤を用いる画像形成方法、及び上記現像剤を保持したプロセスカートリッジを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 $Zr$ を0.01～5mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見い出した。これは、 $Zr$ を含有させることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。含有率が0.01mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、一方、5mass%を超える場合は、 $Zr$ の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

#### 【0016】

更に、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 $Bi$ を0.005～1mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、上記同様に改善効果が顕著であることを見い出した。これは、 $Zr$ の場合と同様 $Bi$ を含有させることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。含有率が0.005mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、一方、1mass%を超える場合は、 $Zr$ の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

#### 【0017】

更に、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、 $Zr$ を0.01～5mass%含有し、かつ $Bi$ を0.005～1mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著であることを見い出した。これは、前記のとおり $Zr$ と $Bi$ それぞれの効果が相乗的に発揮されるものである。

#### 【0018】

更に、前記芯材粒子が、 $Fe$ を15～45mass%、 $Mn$ を1～25mass%、 $Mg$ を0.1～1.0mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著である。これは、 $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Mg$ をこのような含有率のバランスで含有することで、磁気モーメント、抵抗など優れた品質のフェライト芯材を得ることができ、この範囲から外れた場合には、バランスが崩れ良好な品質が得られず好ましくない。

#### 【0019】

また、本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアが $Zr$ を0.005～4mass%及び／又は $Bi$ を0.001～0.9mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著であることを見い出した。

これは、 $Zr$ 及び／又は $Bi$ を含有させることで、磁気モーメントを下げることなく抵抗を上げることができるためである。 $Zr$ については、含有率が0.005mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、4mass%を超える場合は、 $Zr$ の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。

#### 【0020】

一方、 $Bi$ についても同様で、含有率が0.001mass%未満の場合、量の少なさが原因で、その効果が十分得られないため好ましくなく、0.9mass%を超える場合は、 $Bi$ の占める割合が増加し過ぎ、磁気モーメント低下への悪影響が生じるので好ましくない。更に、 $Bi$ は融点が低いため、粒子の形状及び表面性をより平滑化する効果も得ることができる。添加量は上記の範囲のとおり微量であるが、その効果を得ることは十分可能である。添加量が0.001mass%未満の場合は、量の少なさが原因でその効果が十分得られないため好ましくなく、0.9mass%を超える場合は、 $Bi$ の占める割合が増加し過ぎ、造粒時に粒子全体が軟らかくなり過ぎるので、粒子形状及び表面性を良好に制御することが困難となり好ましくない。

#### 【0021】



更に、ZrとBiを共に含有させることで、それぞれの効果が相乗的に発揮され、磁気モーメント及び抵抗をより高いレベルで両立できると共に、粒子形状及び表面性が良好な粒子を得ることができ非常に好ましい。

更にまた、前記キャリア粒子が、Feを10～40mass%、Mnを1～25mass%、Mgを0.1～1.0mass%含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が顕著である。これは、Fe、Mn、Mgをこのような含有率のバランスで含有することで、磁気モーメント、抵抗など優れた品質のキャリア粒子を得ることができ、この範囲から外れた場合には、バランスが崩れ良好な品質が得られず好ましくない。

#### 【0022】

ここでmass%とは元素の原子量で算出したものであり、通常元素分析で使用されている単位である。実質的には重量%と同等である。

#### 【0023】

更に、キャリアの重量平均粒径が20～65 $\mu\text{m}$ であり、9 $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の含有率が3.0重量%以下であり、1Koeにおける磁気モーメントが40～90 $\text{Am}^2/\text{kg}$ である静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がより顕著となる。

#### 【0024】

これについてまず粒径は、20 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、粒子の均一性が低下するのでキャリア付着が生じ好ましくない。一方、65 $\mu\text{m}$ を越える場合には、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。9 $\mu\text{m}$ 以下の粒径粒子の含有率が3.0重量%を超える場合には、前述した重量平均粒径が20 $\mu\text{m}$ 未満の場合と同様、不均一な粒子が多いので、キャリア付着が生じ好ましくない。

磁気モーメントについては、この範囲とすることで、キャリア粒子間の保持力が適正に保たれるので、キャリアまたは現像剤へのトナーの分散（混ざり）が素早く良好となるが、1Koeにおける磁気モーメントが40 $\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合は、磁気モーメント不足によりキャリア付着が生じ好ましくない。

一方、1Koeにおける磁気モーメントが90 $\text{Am}^2/\text{kg}$ を超える場合には、現像時に形成する現像剤の穂が硬くなり過ぎるため、画像細部の再現性が悪く精細な画像が得られないので、好ましくない。

#### 【0025】

また、芯材の製造方法について説明する。まず、フェライトを構成する各原材料を適量計量し、これに水を適量加え、ボールミル又は振動ミルなどの分散機にて0.5～24時間程度の分散をしスラリーを得る。次に、このスラリーを乾燥、粉碎し、500～1500℃にてプレ焼成を行う。こうして得たプレ焼成物をボールミルにて粉碎を行い、目的とする芯材粒径に適した粒径に粉碎する。次に、この粉碎物に水、結着樹脂、及び必要であればその他の添加物を加え、スプレードライにより造粒を行う。次に、この造粒物を焼成炉により800～1600℃にて本焼成をし、粉碎、分級し、目的とする粒度分布を得る。必要であれば表面を再酸化させてもよい。但し、ここに記載したものは一例であり、本発明においてはこれに限定するものではない。

#### 【0026】

更に、被覆層が少なくともシリコン樹脂、アクリル樹脂のどちらか単独、或いは両方を含有する静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がさらに顕著となる。

シリコン樹脂の効果は、低表面エネルギーによる耐スเปント機能に優れていること等が挙げられる。ここで言うシリコン樹脂とは、一般的に知られているシリコン樹脂全てを指し、オルガノシロサン結合のみからなるストレートシリコンや、アルキド、ポリエステル、エポキシ、アクリル、ウレタンなどで変性した変性シリコン樹脂などが挙げられるが、これに限るものではない。

#### 【0027】

例えば、市販品としてストレートシリコン樹脂としては、信越化学製のKR271、KR255、KR152、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2400、SR2406、SR2410等が挙げられる。この場合、シリコン樹脂単体で用いることも可能で

あるが、架橋反応する他成分、帯電量調整成分等を同時に用いることも可能である。更に、変性シリコン樹脂としては、信越化学製のKR206（アルキド変性）、KR5208（アクリル変性）、ES1001N（エポキシ変性）、KR305（ウレタン変性）、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSR2115（エポキシ変性）、SR2110（アルキド変性）などが挙げられる。

#### 【0028】

一方、アクリル樹脂の効果は、高い接着力と弾性を有する膜保持力に優れていること等が挙げられる。ここで言うアクリル樹脂とはアクリル成分を有する樹脂全てを指し、特に限定するものではない。また、アクリル樹脂単体で用いることも可能であるが、架橋反応する他成分を少なくとも1つ以上同時に用いることも可能である。ここで言う架橋反応する他成分とは、例えばアミノ樹脂、酸性触媒などが挙げられるが、これに限るものではない。ここで言うアミノ樹脂とはグアナミン、メラミン樹脂等を指すが、これらに限られるものではない。また、ここで言う酸性触媒とは、触媒作用を持つものの全てを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール／イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限られるものではない。

#### 【0029】

更に、少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、アクリル樹脂の比率が10～90重量%である静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果が一層顕著となる。これは、この範囲であることにより、シリコン樹脂とアクリル樹脂のそれぞれの効果がバランス良く発揮することができるためである。アクリル樹脂の比率が10重量%未満の場合、含有率が少な過ぎアクリル樹脂の効果が発揮できないので好ましくない。一方、90重量%を超える場合、アクリル樹脂の占める割合が多くなり過ぎ、シリコン樹脂の効果が発揮できないので好ましくない。

#### 【0030】

更に、少なくともシリコン樹脂及びアクリル樹脂を含有する被覆層において、それぞれの樹脂が層構造をなしている静電潜像現像用キャリアとすることで、改善効果がより顕著となる。

#### 【0031】

これは、シリコン樹脂の低表面エネルギーによる耐スเปント機能と、アクリル樹脂の接着力及び高弾性の性質を分離して得る場合に有効である。例えば、アクリル樹脂を芯材粒子表面と接する下層とし、その上層にシリコン樹脂層を設けることで、表面はシリコン樹脂の低表面エネルギーの特性を得ながら、その反面にある脆さによる膜剥がれを、アクリル樹脂により補うことができることなどが挙げられるが、これに限定するものではない。

#### 【0032】

また、必要に応じて被覆樹脂中にカーボンブラックを含有させることも有効である。その効果は顕著で、被覆樹脂のみ、或いは被覆樹脂と粒子で構成するコート膜の場合で、抵抗が高い場合に抵抗を下げる調節剤として用いることができる。一般的に抵抗が高いキャリアを現像剤に用いた場合、コピー画像の大面積の画像面では、中央部の画像濃度が非常に薄く、端部のみが濃く表現される、いわゆるエッジ効果の鋭く利いた画像となる。また、画像が文字や細線の場合は、このエッジ効果のため鮮明な画像となるが、画像が中間調の場合には、非常に再現性の悪い画像となる欠点を有する。従って、カーボンブラックを適度に用いることで、優れた画像を得ることが可能となる。

#### 【0033】

更に、アクリル樹脂を用いた場合には、カラー用キャリアとして用いることも有効である。カラー現像剤用キャリアの場合、削れた膜が画像中に混入し、その削れた膜がカーボンブラックを含むなどの理由により濃い色を有すると、画像中ではっきりと目立つので欠陥画像となるが、アクリル樹脂を含有する場合、このアクリル樹脂が前記のとおり、接着性が強く削れ難い性質を有している為、被覆樹脂中でカーボンブラックを強固に保持できると共に、樹脂自体が削れ難いので、被覆層からのカーボンブラックの脱離が極めて少ない為である。特に、カーボンブラックをアクリル樹脂中に分散させることでその効果は大

さい。ここで言うカーボンブラックとは、キャリアあるいはトナー用として一般的に使われているもの全てを用いることができ、またこれに限定するものではない。

#### 【0034】

本発明でいうキャリア中の元素の含有率とは、ZSX100e型（リガク社製）蛍光X線の、含有元素スキニング機能であるEZスキャンを用いて測定することができる。まず測定サンプルの処理は、ポリエステルフィルム上に粘着剤を塗布したシールに、芯材を均一に付着さる。これを、測定サンプル台にセットし、EZスキャンによりB～U間に含有する元素をスキャンすることで得られる。

また重量平均粒径は、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）のSRAタイプを使用することにより測定することができる。9 $\mu$ m以下の粒径を有する粒子の含有率とは、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）のSRAタイプを使用し、0.7～125 $\mu$ mレンジ設定で測定することができる。

さらに磁気モーメントとは、BHU-60型磁化測定装置（理研測定製）により測定することができる。

#### 【0035】

次に、少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナーと、本発明のキャリアとからなる静電潜像現像用現像剤とすることで、従来技術の問題点の改善効果が顕著である現像剤とすることができる。本発明でいうトナーとは、一般的にいうトナー全てを用いることができる。例えば、従来より用いられている混練粉碎型のトナーや、近年用いられるようになってきた多種の重合トナーなどが挙げられる。

#### 【0036】

本発明において好適に用いられるトナーについて説明する。本発明では、トナーの重量平均粒径（Dw）が3～10 $\mu$ mであることが好ましい。

この範囲では、微小な潜像ドットに対して、十分に小さい粒径のトナー粒子を有していることから、ドット再現性に優れる。

重量平均粒径（Dw）が3 $\mu$ m未満では、転写効率の低下、ブレードクリーニング性の低下といった現象が発生しやすい。

一方、重量平均粒径（Dw）が10 $\mu$ mを超えると、文字やラインの飛び散りを抑えることが難しい。

#### 【0037】

次に、トナー粒子の粒度分布の測定方法について説明する。

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）が挙げられる。

以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径（Dw）、個数平均粒径（Dn）を求めることができる。

チャンネルとしては、2.00～2.52 $\mu$ m未満；2.52～3.17 $\mu$ m未満；3.17～4.00 $\mu$ m未満；4.00～5.04 $\mu$ m未満；5.04～6.35 $\mu$ m未満；6.35～8.00 $\mu$ m未満；8.00～10.08 $\mu$ m未満；10.08～12.70 $\mu$ m未満；12.70～16.00 $\mu$ m未満；16.00～20.20 $\mu$ m未満；20.20～25.40 $\mu$ m未満；25.40～32.00 $\mu$ m未満；32.00～40.30 $\mu$ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 $\mu$ m以上乃至40.30 $\mu$ m未満の粒子を対象とする。

## 【0038】

本発明のトナーに用いる結着樹脂としては、公知のものが使用できる。

例えばポリスチレン、ポリ-p-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独あるいは混合して使用できる。

## 【0039】

そして、圧力定着用結着樹脂としては、公知のものを混合して使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂等のオレフィン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などが単独あるいは混合して使用でき、これに限られるものではない。

## 【0040】

更に、本発明で用いられる着色剤及び顔料としては、トナー用として公知のものが使用できる。

例えば、黒色の着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用でき、これらに限られるものではない。

シアンの着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、メチレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用でき、これらに限られるものではない。

マゼンタの着色剤としては、例えばローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミン6B、アリザリンレーキ等が使用でき、これらに限られるものではない。

イエローの着色剤としては、例えばクロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用でき、これらに限られるものではない。

## 【0041】

更にまた、本発明で用いるトナーには、帯電制御剤を用いることもでき、トナー用として公知のものが使用できる。例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、アミノ基含有のポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体化合物、フェノール化合物等が使用でき、これらに限られるものではない。

## 【0042】

更にまた、本発明で用いるトナーには上記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤の他に、定着助剤を含有することもできる。これにより、定着ロールにトナー固着防止用オイルを塗布しない定着システム、いわゆるオイルレスシステムにおいても使用できる。定着助剤としては、公知のものが使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールワックス、シリコンワニス等が使用でき、これに限られるものではない。

## 【0043】

また、本発明の静電潜像現像用現像剤を収納した容器とすることにより、従来技術の問題点の改善効果が顕著である現像剤容器とすることができる。

## 【0044】

更に、本発明の静電潜像現像用現像剤を用いる画像形成方法により、従来技術の問題点の改善効果が顕著である画像を形成することができる。

図1に、本発明の前記静電潜像現像用現像剤を保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

図において、1はプロセスカートリッジ全体を示し、2は感光体、3は帯電手段、4は現像手段、5はクリーニング手段を示す。

本発明においては、前記の感光体2、帯電手段3、現像手段4及びクリーニング手段5等の構成要素のうち、現像手段4を含む複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

## 【0045】

本発明の前記静電潜像現像用現像剤を保持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置は、感光体が所定の周速度で回転駆動される。感光体は回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段からの画像露光を受け、こうして感光体の周面に静電潜像が順次形成され、形成された静電潜像は、次いで現像手段によりトナー現像され、現像されたトナー像は、給紙部から感光体と転写手段との間に感光体の回転と同期されて給送された転写材に、転写手段により順次転写されていく。像転写を受けた転写材は感光体面から分離されて像定着手段へ導入されて像定着され、複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体の表面は、クリーニング手段によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更除電された後、繰り返し画像形成に使用される。

## 【0046】

本発明のプロセスカートリッジは、現像剤として前記本発明の静電潜像現像用現像剤を保持されていることから、従来技術の改善効果が顕著であり、しかも画像形成装置に簡単に着脱することができる。

## 【実施例】

## 【0047】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0048】

## 〔評価方法について〕

(1) 芯材形状については、コーティング前の芯材のFE-SEM（走査電子顕微鏡：S-4200型／日立製作所製）写真を撮り、この形状から次のようにランク分け評価を行い、◎：非常に良好、○：良好、△：可、×：実用上使用できないレベル、◎○△を合格とし×を不合格とした。

(2) ハーフトーン画像部における画像濃度ムラについては、前記プリンターによりA4サイズのハーフトーン画像を出力し、次のようにランク分け評価を行い、◎：非常に良好、○：良好、×：実用上使用できないレベル、◎及び○を合格とし×を不合格とした。

(3) キャリア付着については、地肌ポテンシャルを150Vに固定し、無画像チャートを現像した感光体表面に付着しているキャリア個数をルーペ観察により5視野カウントし、その平均の100cm<sup>2</sup>当たりのキャリア付着個数をもってキャリア付着量とした。評価は、◎：20個以下、○：21個以上80個以下、×：81個以上とし、◎及び○を合格とし×を不合格とした。

(4) 文字画像部の再現性については、画像面積5%の文字チャート（1文字の大きさ；2mm×2mm程度）を出力し、その文字再現性を画像により評価し、次のようにランク分けした。◎：非常に良好、○：良好、×：実用上使用できないレベル、◎及び○を合格

とし×を不合格とした。

(5) 150, 000枚のランニング後の帯電量低下については、初期のキャリア95重量%に対しトナー5重量%の割合で混合し、摩擦帯電させたサンプルを、一般的なブローオフ法(東芝ケミカル(株)製、TB-200)にて測定した帯電量(Q1)から、150, 000枚ランニング後の現像剤中トナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した帯電量(Q2)を差し引いた値であり、5.0( $\mu\text{c/g}$ )以下を合格とし、5.0( $\mu\text{c/g}$ )を超えたものを不合格とした。また、帯電量低下の原因はキャリア表面へのトナースペントや、膜削れによる帯電サイトの減少であるため、このトナースペントや膜削れの指標としてこの帯電量低下を用いた。

#### 【0049】

##### 実施例1

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体	30重量部
ジメチルホルムアミド	100重量部

をホモキサーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として焼成フェライト粉[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント( $1\text{kOe}$ );  $63\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.06重量%、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.08mass%]を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター(岡田精工社製)を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて280℃で2時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $63\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し[キャリア1]を得た。

#### 【0050】

トナーは、

結着樹脂; ポリエステル樹脂(軟化点 $102^\circ\text{C}$ )	100重量部
ワックス; マイクロワックス(融点 $81^\circ\text{C}$ )	4重量部
帯電制御剤; 含フッ素4級アンモニウム塩化合物	2重量部
着色剤; カーボンブラック(粒子径 $50\text{nm}$ )	7重量部

をヘンシェルミキサーにて800rpmで混合を行ない、得た混合物を $120^\circ\text{C}$ にジャケット加熱した1軸混練機Bussoconda(Busso社製)により熔融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて体積平均粒径 $7\mu\text{m}$ の母体着色粒子を得た。この母体着色粒子100重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末(疎水化度50%); 0.5重量部を、ヘンシェルミキサーにて700rpmで混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデルTA-IIにより測定した。

#### 【0051】

上記のようにして得られた[キャリア1]とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度5重量%の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター(リコー社製IPSIO Color 8000改造機)にセットし、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び150, 000枚のランニング後の帯電量低下評価を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0052】

##### 実施例2

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント( $1\text{kOe}$ );  $61\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.08mass%]に変更したこと以外は同様である[キャリア2]を製造した。こうして得た[キャリア2]について実施例1と

同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0053】

実施例3

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $67\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $0.03$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.13\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.015\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $25\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $13\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.08\text{mass}\%$ 〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア3〕を製造した。こうして得た〔キャリア3〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0054】

実施例4

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $0.02$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.13\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.015\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $25\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $13\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.25\text{mass}\%$ 〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア4〕を製造した。こうして得た〔キャリア4〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0055】

実施例5

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $19\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $74\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $1.20$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.13\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.015\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $25\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $13\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.25\text{mass}\%$ 〕に変更し、解砕篩の目開きが $22\mu\text{m}$ に変更したこと以外は同様である〔キャリア5〕を製造した。こうして得た〔キャリア5〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0056】

実施例6

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $3.40$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.14\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.016\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $25\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $13\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.25\text{mass}\%$ 〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア6〕を製造した。こうして得た〔キャリア6〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0057】

実施例7

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $38\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $0.04$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.13\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.014\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $41\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $5\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.07\text{mass}\%$ 〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア7〕を製造した。こうして得た〔キャリア7〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0058】

実施例8

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径； $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント（ $1\text{kOe}$ ）； $92\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率； $0.05$ 重量%、 $\text{Zr}$ 含有率； $0.13\text{mass}\%$ 、 $\text{Bi}$ 含有率； $0.015\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}$ 含有率； $20\text{mass}\%$ 、 $\text{Mn}$ 含有率； $20\text{mass}\%$ 、 $\text{Mg}$ 含有率； $0.30\text{mass}\%$ 〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア8〕を製造した。こうして得た〔キャリア8〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

【0059】

## 実施例 9

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	132.2 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.66 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	300 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 9] を製造した。こうして得た [キャリア 9] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0060】

## 実施例 10

実施例 4 において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	42.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	13.0 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	60 重量部
ブチルセロソルブ	60 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 10] を製造した。こうして得た [キャリア 10] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0061】

## 実施例 11

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 11] を製造した。こうして得た [キャリア 11] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

【0062】

## 実施例 12

実施例 11 において、芯材の焼成フェライト粉を [平均粒径;  $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $74\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.01 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.25 mass%] に変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	85.0 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.42 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	27.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	8.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	9 重量部
トルエン	230 重量部
ブチルセロソルブ	40 重量部



に変更したこと以外は同様である [キャリア 12] を製造した。こうして得た [キャリア 12] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

### 【0063】

#### 実施例 13

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	123.9 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	3.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	0.65 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 13] を製造した。こうして得た [キャリア 13] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

### 【0064】

#### 実施例 14

実施例 4 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	6.5 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	57.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	12.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	80 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 14] を製造した。こうして得た [キャリア 14] について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に示す。

### 【0065】

#### 実施例 15

実施例 4 において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	21.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	6.5 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	30 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、実施例 4 と同一の芯材を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

### 【0066】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	66.1 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33 重量部
トルエン	150 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた 2 層の層構

造を形成したキャリアを電気炉にて180℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 $\mu$ mの篩を用いて解砕し〔キャリア15〕を製造した。こうして得た〔キャリア15〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

# 【0067】

## 比較例1

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径；45 $\mu$ m、磁気モーメント（1kOe）；65Am<sup>2</sup>/kg、9 $\mu$ m以下の粒子含有率；0.06重量%、Zr含有率；0mass%、Bi含有率；0mass%、Fe含有率；25mass%、Mn含有率；13mass%、Mg含有率；0.08mass%〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア16〕を製造した。こうして得た〔キャリア16〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

# 【0068】

## 比較例2

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径；45 $\mu$ m、磁気モーメント（1kOe）；58Am<sup>2</sup>/kg、9 $\mu$ m以下の粒子含有率；0.05重量%、Zr含有率；8mass%、Bi含有率；0mass%、Fe含有率；12mass%、Mn含有率；25mass%、Mg含有率；0.08mass%〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア17〕を製造した。こうして得た〔キャリア17〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

# 【0069】

## 比較例3

実施例1において、芯材の焼成フェライト粉を〔平均粒径；45 $\mu$ m、磁気モーメント（1kOe）；57Am<sup>2</sup>/kg、9 $\mu$ m以下の粒子含有率；0.05重量%、Zr含有率；0mass%、Bi含有率；3mass%、Fe含有率；13mass%、Mn含有率；25mass%、Mg含有率；0.08mass%〕に変更したこと以外は同様である〔キャリア18〕を製造した。こうして得た〔キャリア18〕について実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

# 【0070】

## 【表1】

	ハフトン 画像濃度 ムラ	キャリア 付着	文字 画像部 再現性	ランニング 帯電低下量 ( $\mu$ c/g)
実施例 1	○	◎	◎	4.2
実施例 2	○	◎	◎	4.3
実施例 3	○	◎	◎	4.0
実施例 4	○	◎	◎	4.1
実施例 5	○	○	◎	4.2
実施例 6	○	○	◎	4.1
実施例 7	○	○	◎	4.7
実施例 8	○	◎	○	4.8
実施例 9	○	◎	◎	2.6
実施例10	○	◎	◎	3.0
実施例11	○	◎	◎	1.9
実施例12	○	◎	◎	2.3
実施例13	○	◎	◎	2.7
実施例14	○	◎	◎	2.9
実施例15	○	◎	◎	1.2
比較例 1	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		
比較例 2	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		
比較例 3	×	ハフトン画像濃度ムラにより評価無し		

# 【0071】

キャリア1～15については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。

キャリア 16 ~ 18 については、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラが発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

#### 【0072】

##### 実施例 16

キャリアは、

フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体

30 重量部

ジメチルホルムアミド

100 重量部

をホモキサーで 10 分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、芯材として平均粒径;  $45 \mu\text{m}$ 、主要元素として Fe、Mn、Mg、Zr を含有する焼成フェライト粉を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター（岡田精工社製）を用いて塗布・乾燥し、被覆層を形成させた。得られたキャリアを電気炉にて  $280^\circ\text{C}$  で 2 時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き  $63 \mu\text{m}$  の篩を用いて解砕し [キャリア 19] を得た。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45 \mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1 \text{ kOe}$ ) ;  $63 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、 $9 \mu\text{m}$  以下の粒子含有率; 0.05 重量%、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.07 mass%] であった。

#### 【0073】

トナーは、

結着樹脂; ポリエステル樹脂 (軟化点  $102^\circ\text{C}$ )

100 重量部

ワックス; マイクロワックス (融点  $81^\circ\text{C}$ )

4 重量部

帯電制御剤; 含フッ素 4 級アンモニウム塩化合物

2 重量部

着色剤; カーボンブラック (粒子径  $50 \text{ nm}$ )

7 重量部

をヘンシェルミキサーにて  $800 \text{ rpm}$  で混合を行ない、得た混合物を  $120^\circ\text{C}$  にジャケット加熱した 1 軸混練機 Buss コニーダ (Buss 社製) により熔融混練した。得た混練物は、圧延冷却装置により薄く引き延ばしながら冷却を行った後、カッターミルで粗粉碎後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて体積平均粒径  $7 \mu\text{m}$  の母体着色粒子を得た。この母体着色粒子 100 重量部に対し、コロイダルシリカ微粉末 (疎水化度 50%) ; 0.5 重量部を、ヘンシェルミキサーにて  $700 \text{ rpm}$  で混合を行ない添加し、本発明の評価で用いるトナーを得た。

なお、母体着色粒子の体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社のコールターカウンターモデル TA-II により測定した。

#### 【0074】

上記のようにして得られた [キャリア 19] の芯材形状の評価と、該 [キャリア 19] とトナーとをターブラ混合機を用いて混合し、トナー濃度 5 重量%の現像剤を得、市販のデジタルフルカラープリンター (リコー社製 IPSiO Color 8000 改造機) にセットし、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラ、キャリア付着、文字画像部の再現性、及び 150,000 枚のランニング後の帯電量低下評価を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 【0075】

##### 実施例 17

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径;  $45 \mu\text{m}$ 、主要元素として Fe、Mn、Mg、Bi を含有するものに変更したこと以外は同様である [キャリア 20] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45 \mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1 \text{ kOe}$ ) ;  $60 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、 $9 \mu\text{m}$  以下の粒子含有率; 0.05 重量%、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 0.016 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.06 mass%] であった。更に [キャリア 20] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0076】

##### 実施例 18

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径;  $45 \mu\text{m}$ 、主要元素として

Fe、Mn、Mg、Zr、Biを含有するものに変更したこと以外は同様である [キャリア 21] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $67\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.06mass%]であった。更に [キャリア 21] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0077】

##### 実施例 19

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、Mg を多く含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 22] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 14mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。更に [キャリア 22] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0078】

##### 実施例 20

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、平均粒径が  $19\mu\text{m}$  と小さいものに変更し、解砕篩の目開きを  $22\mu\text{m}$  に変更したこと以外は同様である [キャリア 23] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $19\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 1.30重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.19mass%]であった。更に [キャリア 23] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0079】

##### 実施例 21

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、微分含有率が多いものに変更したこと以外は同様である [キャリア 24] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 3.30重量%、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.19mass%]であった。更に [キャリア 24] について、実施例 16 同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0080】

##### 実施例 22

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを下げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 25] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $37\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0.13mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 39mass%、Mn含有率; 5mass%、Mg含有率; 0.08mass%]であった。更に [キャリア 25] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

#### 【0081】

##### 実施例 23

実施例 16 において、芯材の焼成フェライト粉を、主要元素の比率を変え磁気モーメントを上げたものに変更したこと以外は同様である [キャリア 26] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $93\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.04重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 21mass%、Mn含有率; 1

9 mass %、Mg含有率; 0.26 mass %]であった。更に [キャリア26] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0082】

##### 実施例24

実施例19において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	132.2重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.66重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	300重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア27] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45  $\mu$ m、磁気モーメント (1kOe) ; 76 Am<sup>2</sup> /kg、9  $\mu$ m以下の粒子含有率; 0.03重量%、Zr含有率; 0.12 mass %、Bi含有率; 0.015 mass %、Fe含有率; 25 mass %、Mn含有率; 13 mass %、Mg含有率; 0.20 mass %] であった。更に [キャリア27] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0083】

##### 実施例25

実施例19において、被覆樹脂を、

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	42.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	13.0重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	60重量部
ブチルセロソルブ	60重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア28] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45  $\mu$ m、磁気モーメント (1kOe) ; 75 Am<sup>2</sup> /kg、9  $\mu$ m以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.12 mass %、Bi含有率; 0.015 mass %、Fe含有率; 25 mass %、Mn含有率; 14 mass %、Mg含有率; 0.19 mass %] であった。更に [キャリア28] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0084】

##### 実施例26

実施例19において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	66.1重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	21.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	6.5重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	180重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア29] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45  $\mu$ m、磁気モーメント (1kOe) ; 76 Am<sup>2</sup> /kg、9  $\mu$ m以下の粒子含有率; 0.03重量%、Zr含有率; 0.13 mass %、Bi含有率; 0.016 mass %、Fe含有率; 25 mass %、Mn含有率; 14 mass %、Mg含有率; 0.19 mass %] であった。更に [キャリア29] について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0085】

## 実施例 27

実施例 26 において、芯材の焼成フェライト粉を平均粒径が小さいものに変更し、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	85.0 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.42 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	27.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	8.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	9 重量部
トルエン	230 重量部
ブチルセロソルブ	40 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 30] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $35\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.11 重量%、Zr 含有率; 0.12 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 14 mass%、Mg 含有率; 0.20 mass%] であった。更に [キャリア 30] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0086】

## 実施例 28

実施例 19 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	123.9 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	3.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	0.65 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	180 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 31] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $75\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。更に [キャリア 31] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0087】

## 実施例 29

実施例 19 において、被覆樹脂を、

シリコン樹脂溶液 [固形分 23 重量% (SR2410 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	6.5 重量部
アミノシラン [固形分 100 重量% (SH6020 : 東レ・ダウコーニング・シリコン社製) ]	0.33 重量部
アクリル樹脂溶液 (固形分 50 重量%)	57.0 重量部
グアナミン溶液 (固形分 70 重量%)	12.4 重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径 50 nm)	7 重量部
トルエン	80 重量部
ブチルセロソルブ	30 重量部

に変更したこと以外は同様である [キャリア 32] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $76\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.03 重量%、Zr 含有率; 0.13 mass%、Bi 含有率; 0.015 mass%、Fe 含有率; 25 mass%、Mn 含有率; 13 mass%、Mg 含有率; 0.19 mass%] であった。更に [キャリア 32] について、実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

$\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.016mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。更に[キャリア32]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0088】

##### 実施例30

実施例19において、下層を形成するための被覆樹脂として、

アクリル樹脂溶液 (固形分50重量%)	21.0重量部
グアナミン溶液 (固形分70重量%)	6.5重量部
着色剤; カーボンブラック (粒子径50nm)	7重量部
トルエン	30重量部
ブチルセロソルブ	30重量部

をホモキサナーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、実施例19と同一の芯材を用い、芯材表面に該樹脂被覆膜形成溶液をスピラコーター (岡田精工社製) を用いて塗布・乾燥し、被覆膜の下層が形成させたキャリア中間品を得た。

#### 【0089】

続いて、上層を形成するための被覆樹脂として、

シリコン樹脂溶液 [固形分23重量% (SR2410: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	66.1重量部
アミノシラン [固形分100重量% (SH6020: 東レ・ダウコーニング・シリコン社製)]	0.33重量部
トルエン	150重量部

をホモキサナーで10分間分散し樹脂被覆膜形成溶液を得、前記キャリア中間品に該樹脂被覆膜形成溶液を塗布・乾燥し、被覆の上層を形成させた。こうして得られた2層の層構造を形成したキャリアを電気炉にて180℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き63 $\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し[キャリア33]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 $\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); 76 $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、9 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.02重量%、Zr含有率; 0.12mass%、Bi含有率; 0.015mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.20mass%]であった。更に[キャリア33]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0090】

##### 比較例4

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、Zrを含有しないものに変更したこと以外は同様である[キャリア34]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 $\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); 64 $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、9 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05重量%、Zr含有率; 0mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 25mass%、Mn含有率; 13mass%、Mg含有率; 0.08mass%]であった。更に[キャリア34]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0091】

##### 比較例5

実施例16において、芯材の焼成フェライト粉を、Zrを過剰に含有したものに変更したこと以外は同様である[キャリア35]を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径; 45 $\mu\text{m}$ 、磁気モーメント (1kOe); 57 $\text{Am}^2/\text{kg}$ 、9 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.06重量%、Zr含有率; 7mass%、Bi含有率; 0mass%、Fe含有率; 9mass%、Mn含有率; 24mass%、Mg含有率; 0.07mass%]であった。更に[キャリア35]について、実施例16と同様の評価を行った結果を表2に示す。

#### 【0092】

## 比較例 6

実施例 17 において、芯材の焼成フェライト粉を、Bi を過剰に含有したものに変更したこと以外は同様である [キャリア 36] を製造した。こうして得たキャリアの諸物性は、[平均粒径;  $45\mu\text{m}$ 、磁気モーメント ( $1\text{kOe}$ );  $56\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $9\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率; 0.05 重量%、Zr 含有率; 0 mass%、Bi 含有率; 3 mass%、Fe 含有率; 9 mass%、Mn 含有率; 25 mass%、Mg 含有率; 0.08 mass%] であった。更に [キャリア 36] について実施例 16 と同様の評価を行った結果を表 2 に示す。

【0093】

【表 2】

	芯材 形状 表面性	ハーフトーン 画像濃度 ムラ	キャリア 付着	文字 画像部 再現性	ランニング 帯電低下量 ( $\mu\text{C/g}$ )
実施例 16	○	○	◎	◎	4.3
実施例 17	◎	○	◎	◎	4.1
実施例 18	◎	◎	◎	◎	4.2
実施例 19	◎	◎	◎	◎	4.0
実施例 20	◎	◎	○	◎	4.4
実施例 21	◎	◎	○	◎	4.1
実施例 22	◎	○	○	◎	4.7
実施例 23	◎	○	◎	○	4.9
実施例 24	◎	◎	◎	◎	2.5
実施例 25	◎	◎	◎	◎	3.1
実施例 26	◎	◎	◎	◎	1.8
実施例 27	◎	◎	◎	◎	2.0
実施例 28	◎	◎	◎	◎	2.6
実施例 29	◎	◎	◎	◎	3.0
実施例 30	◎	◎	◎	◎	1.1
比較例 4	○	×	評価 : 無		
比較例 5	△	×	×	評価 : 無	
比較例 6	△	×	×	評価 : 無	

【0094】

キャリア 19 ~ 33 については、全ての項目で合格となり、良好な結果となった。

キャリア 34 については、ハーフトーン画像部における画像濃度ムラが発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

キャリア 35 及び 36 については、使用できないレベルではないものの、形状の悪化が生じ、更にハーフトーン画像部における画像濃度ムラ及びキャリア付着が発生し、実用上使用できないレベルであったため不合格とし、他の評価については中止した。

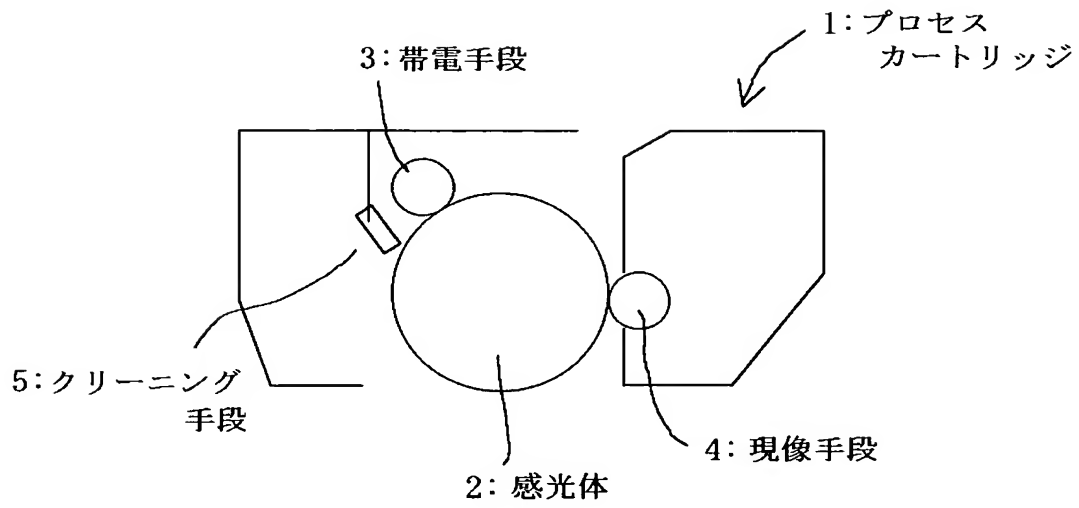
【図面の簡単な説明】

【0095】

【図 1】本発明のプロセカートリッジの概略模式図である。



【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 十分なレベルの抵抗が得られ、そのため長期にわたって安定した帯電量が得られ、現像剤とした場合にハーフトーン画像部における画像濃度ムラの発生がなく、感光体へのキャリア付着が発生せず、文字画像部の再現性に優れ、長期にわたって高画質な画像を形成できるキャリア、該キャリアを含有する現像剤、該現像剤を収納した容器、該現像剤を用いる画像形成方法、及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、Zrを0.01～5mass%及び／又はBiを0.005～1mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

少なくとも芯材と被覆層からなるキャリアにおいて、該芯材がフェライト粒子で、該キャリアがZrを0.005～4mass%及び／又はBiを0.001～0.9mass%含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 3 3 7 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー